

TONER FOR ELECTROSTATIC IMAGE DEVELOPMENT FOR HEAT ROLLER FIXING

Patent Number: JP63116166
Publication date: 1988-05-20
Inventor(s): TAKIZAWA YOSHIO; others: 03
Applicant(s): KONICA CORP
Requested Patent: JP63116166
Application Number: JP19860262047 19861105
Priority Number(s):
IPC Classification: G03G9/08
EC Classification:
Equivalents: JP1834844C, JP5044032B

Abstract

PURPOSE:To improve the low-temp. fixability, offset resistance and flow characteristic by incorporating a specific copolymer and release agent into the titled toner.

CONSTITUTION:The block- or graft copolymer (A) formed by chemical bonding of ≥ 2 kinds of crystalline polymers respectively having ≥ 45 deg.C m.p. and ≥ 30 deg.C difference in the m.p. and the release agent (B) having ≤ 4 penetration are incorporated into the toner. The crystalline polymer (e.g.: polyester) constituting the component A has preferably 3,000-50,000 weight average mol.wt. and 1,000-20,000 number average mol.wt. The copolymer is formed by the coupling reaction between the terminal functional groups existing in the respective polymers or the bonding of the terminal functional groups of the respective polymers and a bifunctional coupling agent. The m.p. of the component B (e.g.: wax) is 50-120 deg.C and the content ratio thereof is preferably 0.5-20wt%.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 特許公報(B2)

平5-44032

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)7月5日

G 03 G 9/087

G 03 G 9/08

3 3 1
3 8 4

発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 熱ローラ定着用静電像現像用トナー

⑯ 特 願 昭61-262047

⑰ 公 開 昭63-116166

⑱ 出 願 昭61(1986)11月5日

⑲ 昭63(1988)5月20日

⑳ 発 明 者 滝 沢 喜 夫 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
㉑ 発 明 者 池 内 寛 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
㉒ 発 明 者 松 原 昭 年 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
㉓ 発 明 者 秋 本 国 夫 東京都八王子市石川町2970番地 小西六写真工業株式会社
内
㉔ 出 願 人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
㉕ 代 理 人 弁理士 大井 正彦
審 査 官 加 藤 孔 一
㉖ 参 考 文 献 特開 昭48-75033 (JP, A) 特開 昭52-50241 (JP, A)
特開 昭56-65146 (JP, A) 特開 昭50-87032 (JP, A)

1

2

㉗ 特許請求の範囲

1 (イ) 融点が50~100℃の低融点結晶性脂肪族
ポリエステル¹の40~90重量%および
(ロ) 融点が170~230℃の高融点結晶性ポリエステル²
の10~60重量%
の少なくとも2種の結晶性ポリエステルを化学
的に結合してなるブロック共重合体もしくはグ
ラフト共重合体からなる樹脂と、
この樹脂100重量部に対して0.5~20重量部の針
入度が4以下である離型剤とを含有してなり、
前記2種のそれぞれの結晶性ポリエステルの重
量平均分子量が3000~50000、数平均分子量が
1000~20000であり、
前記樹脂の重量平均分子量が、5000~100000、
数平均分子量が2000~50000、100℃における動的
弾性率がG'が 1.0×10^4 dyne/cm以上で熔融粘度が
 5.0×10^4 ポイズ以下
であることを特徴とする熱ローラ定着用静電像現
像用トナー。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電子写真法、静電印刷法、静電記録
法等において形成される静電潜像の現像に用いら
れる静電像現像用トナーに関し、特に熱ローラ定
着用静電像現像用トナーに関するものである。

〔発明の背景〕

例えば電子写真法としては従来種々の方法が知
られている(米国特許第2297691号等参照)。

10 一般的には、光導電性感光体よりなる静電像担
持体に帯電、露光により静電潜像を形成し、次い
でこの静電潜像を、トナーとキャリアとよりなる
2成分現像剤あるいは磁性体を含むトナーの
みよりなる1成分現像剤により現像し、得られた
トナー像を通常は転写紙等の像支持体に転写し、
そしてこの転写トナー像を加熱あるいは加圧等
により定着して可視画像が形成される。

トナー像を定着する方法としては、従来種々の
方法が採用されているが、中でも熱ローラ定着方

式が好ましい。この熱ローラ定着方式は、トナー像が担持された紙等の像支持体を、加熱されたローラと接触するよう搬送することによりトナー像を像支持体に定着させる方法である。この方式によれば、安全性の点で有利であり、また熱損失が少なく省エネルギーの点でも有利である。

しかしながら、熱ローラ定着方式を採用する場合には、熱ローラ定着時においては熱ローラの表面にトナーが熔融状態で接触することとなるが、この熔融トナーの一部が熱ローラの表面に転移付着し、これが次に送られてくる像支持体に再転移して画像を汚すといういわゆるオフセット現象が発生しやすい問題点がある。

さらに最近においては、高速複写機あるいは複写機の小型化の要請から、従来より一層低温で定着可能なトナーの開発が強く望まれている。すなわち、高速複写機においては、多数枚の連続複写を行うと熱ローラの熱が像支持体に奪われて熱補給が間に合わず、その結果熱ローラの温度が低下して定着不良が生じやすい。また小型複写機においては、熱ローラの加熱用ヒーターの容量を小さくすることにより省エネルギーでコンパクトな複写機とすることが必要であるが、加熱用ヒーターの容量を小さくすると熱ローラの加熱に時間を要するため待ち時間が長くなったり、あるいは連続複写を行うと熱補給が間に合わなくなり、その結果熱ローラの温度が低下し定着不良が生じやすい。

このように熱ローラ定着用のトナーには、定着プロセスにおいて、

(1) 優れた低温定着性および耐オフセット性が必要とされるが、このほか次のような条件が必要とされる。

(2) トナーが高い流動性を有すること。これは現像プロセスにおいて良好な現像を達成するために必要な条件である。すなわち、トナーの流動性が低い場合には、潜像担持体上の静電潜像に対するトナーの付着性が不十分となり、その結果定着画像の濃度が低下し不鮮明となる。

(3) トナーが優れた耐ファイルミング性を有すること。これは多数回にわたり良好な画像を安定に形成するために必要な条件である。すなわち、トナーの耐ファイルミング性が低い場合には、画像形成プロセスを繰り返すに従って、トナー物

質が、潜像担持体の表面あるいはキャリアの表面に徐々に付着堆積し、この結果潜像担持体あるいはキャリアの特性が阻害され、安定した画像形成プロセスを遂行することが困難となる。

〔従来の技術〕

従来においては、次のような技術手段が知られている。

(イ) トナー用樹脂として、融点が45～150℃の結晶性ポリマーと、ガラス転移点が0℃以下の非晶質ポリマーとを化学的に連結してなる重合体を用いる技術手段（特開昭50-87032号公報参照）。

(ロ) トナー用樹脂として、融点が45～90℃の結晶性ポリマーと、この結晶性ポリマーの融点よりは10℃以上高いガラス転移点を有する非晶質ポリマーとを分子中に含有する熱可塑性重合体であつて、当該重合体における結晶性ポリマーの含有割合が70～95重量％である重合体を用いる技術手段（特開昭59-3446号公報参照）。

(ハ) 5重量％以上のクロロホルム不溶分を含有するポリエステル樹脂と、エステル成分を20重量％以上含有し針入度が4以下のワックスとを用いてトナーを構成する技術手段（特願昭59-38843号明細書参照）。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら、上記(イ～ハ)の技術手段においては、次のような問題点がある。

上記(イ)の技術手段では、低温定着性は良好であるが、耐オフセット性、粉碎性、耐ファイルミング性が劣る問題点がある。すなわち、トナー用樹脂が、融点が45～150℃であることにより常温において軟質な結晶性ポリマーと、ガラス転移点が0℃以下であることにより常温において粘着性を有ししかも軟質である非晶質ポリマーとが化学的に結合された共重合体であるため、トナーの粘着性が高く、そのためオイル供給機構を有しない熱ローラ定着器においてはオフセット現象が発生しやすい問題点がある。またトナーの粘着性が高いため、トナーが現像器内等で凝集しやすく、そのため現像剤の流動性が低く、その結果画像が不鮮明となる問題点がある。さらに、多数回の複写により、軟質なトナー用樹脂が感光体表面やキャリア粒子表面に転移付着するいわゆるトナーファイルミング現象が発生し、その結果濃度の低い不鮮明な

画像となる問題点がある。また、トナー用樹脂が軟質であるため、通常のトナーの製造工程の1つである粉碎工程において、常温で粉碎するときに粉碎機中でトナーが塊状化しやすく、そのため粉碎が困難となつて所望の粒径のトナーが得られず、その結果生産効率が低下し、製造コストが高くなる問題点がある。

また上記の技術手段は、中間転写体を用いる転写プロセスを採用した画像形成に適用する場合に有効なものであり、熱ローラ定着方式による定着プロセスを採用した画像形成に適用する場合には、熱ローラにより加熱熔融されたときのトナーの弾性が低く、そのため定着時にトナーの一部が熱ローラに転移しオフセット現象が発生しやすい問題点がある。すなわち、トナー用樹脂の形成において、非晶質ポリマーとしてガラス転移点が高いものを用いるため、十分な低温定着性を得るためには、結晶質ポリマーの使用割合を70～95重量%と高くしなければならないため、常温において塑性変形性を有する軟質な結晶質ポリマーの性質がトナーに反映されることとなり、その結果オイルを多量に塗布しない熱ローラ定着器のような短時間での加熱による定着方式においては定着可能温度が高くなるとともに、オフセット現象が発生しやすい。またトナー用樹脂が軟質であるため、トナーの流動性が低く、その結果画像が不鮮明となる問題点がある。また、多数回にわたり画像形成を行う場合には、トナー用樹脂が感光体表面やキャリア粒子表面に転移付着するいわゆるトナーフィルミング現象が発生し、その結果濃度の低い不鮮明な画像となる問題点がある。

また上記の技術手段においては、耐オフセット性は十分といえるものの、低温定着性がいまだ不十分であり、特に高速複写機あるいは小型複写機用のトナーとして用いる場合には定着不良が生じやすい問題点がある。

以上のように、高速定着に供されたときに低温定着性および耐オフセット性を十分満足し、しかも流動性および耐フィルミング性をも十分に満足し、さらにはトナーの製造工程における粉碎性が良好な熱ローラ定着用のトナーはいまだ得られていないのが実情である。

〔発明の目的〕

本発明は以上の如き事情に基いてなされたもの

であつて、その目的は、(1)優れた低温定着性を有すること、(2)優れた耐オフセット性を有すること、(3)高い流動性を有すること、(4)優れた耐フィルミング性を有すること、(5)粉碎性が良好であり通常の粉碎工程により小径のトナーを得ることができること、の全ての条件を満足する熱ローラ定着用静電像現像用トナーを提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明の熱ローラ定着用静電像現像用トナー

10 は、

(イ) 融点が50～100℃の低融点結晶性脂肪族ポリエステル⁴の40～90重量%および

(ロ) 融点が170～230℃の高融点結晶性ポリエステル⁵の10～60重量%

15 の少なくとも2種の結晶性ポリエステルを化学的に結合してなるブロック共重合体もしくはグラフト共重合体からなる樹脂と、

この樹脂100重量部に対して0.5～20重量部の針入度が4以下である離型剤とを含有してなり、

20 前記2種のそれぞれの結晶性ポリエステルの重量平均分子量が3000～50000、数平均分子量が1000～20000であり、

前記樹脂の重量平均分子量が、5000～100000、数平均分子量が2000～50000、100℃における動的弾性率がG'が 1.0×10^4 dyne/cm²以上で熔融粘度が 5.0×10^4 ポイズ以下

であることを特徴とする。

〔発明の作用効果〕

本発明のトナーによれば、含有される共重合体が、融点が50～100℃の低融点結晶性脂肪族ポリエステル⁴の40～90重量%と、融点が170～230℃の高融点結晶性ポリエステル⁵の10～60重量%との少なくとも2種の結晶性ポリエステルを化学的に結合してなるブロック共重合体もしくはグラフト共重合体であるため、当該共重合体はいわば高融点セグメントと低融点セグメントとが連結された構造を有し、トナーにおいては、高融点セグメントに基く優れた特性と低融点セグメントに基く優れた特性とが共に安定に発揮されるようになり、その結果定着プロセスにおいては優れた低温定着性および優れた耐オフセット性が得られる。

すなわち、定着時において、トナーが低融点セグメントの融点以上の温度に加熱されてこの低融点セグメントが融解するときには、トナー粒子は

その粒子内では高い可流動状態でありながら、高融点セグメントによりその粒子としての形態が保たれるようになり、このため急激にはトナー粒子の流動が起こらず弾性の高い状態が得られ、この結果トナーの熱ローラへの転移が抑止されしかもトナーが低温で定着されるようになる。

そして上記の如き共重合体は結晶性ポリエステル軟質特性により粉砕性が悪いところ、本発明のトナーには、当該共重合体と共に針入度が4以下の離型剤が含有され、当該離型剤は比較的硬い物性を有しているため、この離型剤の存在により結晶性ポリエステルの軟質特性の発現が抑制され、その結果トナーの製造工程の1つである粉砕工程においては十分に小径のトナーを簡単に得ることができ、結局トナーを効率的に製造することができる。

また、当該離型剤の存在により結晶性ポリエステルの軟質特性の発現が抑制されるうえ高い滑り性が得られるので、トナーの流動性が高く良好な現像プロセスを遂行することができ、しかもトナー物質の潜像担持体表面への転移付着あるいはキャリア表面への転移付着が生じにくく優れた耐フィルムング性が得られる。

〔発明の具体的構成〕

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の熱ローラ定着用静電像現像用トナーには、必須成分として、融点が50～100℃の低融点結晶性脂肪族ポリエステルの40～90重量%と、融点が170～230℃の高融点結晶性ポリエステルの10～60重量%との、少なくとも2種の結晶性ポリエステルを化学的に結合してなるブロック共重合体もしくはグラフト共重合体からなる樹脂と、この樹脂100重量部に対して0.5～20重量部の針入度が4以下である離型剤とが含有される。

前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体の形成に用いる結晶性ポリエステルは、融点の異なる少なくとも2種であつて、それらのうち、融点の低い低融点結晶性脂肪族ポリエステルは、その融点T_{mp}が50～100℃であり、50～80℃であることが好ましい。また、融点の高い高融点結晶性ポリエステルは、その融点T_{mp}が170～230℃であり、180～230℃であることが好ましく、特に200～230℃であることが好ましい。

各結晶性ポリエステルの融点T_{mp}が低過ぎる

ときにはトナー粒子が凝集しやすく粉体としての流動性が低下する。一方、各結晶性ポリエステルの融点T_{mp}が高過ぎるときには低温定着性が低下する場合がある。

また、低融点結晶性脂肪族ポリエステルの融点T_{mp}と高融点結晶性ポリエステルの融点T_{mp}との差が過小である場合、すなわち前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体の形成に用いる結晶性ポリエステルの組合わせにおけるそれらの融点T_{mp}の差が過小である場合には、十分な低温定着性と十分な耐オフセット性とを共に満足するトナーを得ることが困難となる。すなわち融点T_{mp}の差が小さいときには、用いられる結晶性ポリエステルの融点が全体的に低い方あるいは高い方の一方に偏ることとなり、その結果低温定着性が十分であつても耐オフセット性が低下したり、あるいは耐オフセット性が十分であつても低温定着性が低下したりする。

前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体において、その構成単位である結晶性ポリエステルのうち、低融点結晶性脂肪族ポリエステルの当該共重合体における割合は、40～90重量%であり、50～70重量%であることが好ましい。この低融点結晶性脂肪族ポリエステルの割合が過小のときには低温定着性が不十分となる場合があり、一方過大のときには耐オフセット性が不十分となる場合がある。

また、前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体において、その構成単位である結晶性ポリエステルのうち、高融点結晶性ポリエステルの当該共重合体における割合は、10～60重量%であり、30～50重量%であることが好ましい。この高融点結晶性ポリエステルの割合が過小のときには耐オフセット性が不十分となる場合があり、一方過大のときには低温定着性が不十分となる場合がある。

また前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体の形成に用いる結晶性ポリエステルは、いずれもその重量平均分子量M_wが3000～50000であり、その数平均分子量M_nが1000～20000のものである。このような分子量を有する結晶性ポリエステルを用いることにより、トナーの低温定着性および耐オフセット性が一層優れたものとなる。

前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体は、その重量平均分子量Mwが5000~100000であり、特に10000~50000であることが好ましい。また当該共重合体は、その数平均分子量Mnが2000~50000であり、3000~15000であることが好ましい。

このような好ましい分子量を有する共重合体を選択することにより、トナーの耐オフセット性および低温定着性が一層優れたものとなる。

前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体は、温度100℃における動的弾性率G'が $1.0 \times 10^4 \text{ dyn/cm}^2$ 以上であり、また温度100℃における熔融粘度が 5.0×10^4 ポイズ以下である。このような動的弾性率G'および熔融粘度を有する共重合体を用いることにより、トナーの耐オフセット性および低温定着性を一層良好なものとすることができる。

前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体は、その軟化点Tspが80~130℃であることが好ましく、特に90~110℃であることが好ましい。このような好ましい軟化点Tspを有する共重合体を用いることにより、トナーの耐オフセット性、低温定着性、耐フィルミング性が一層優れたものとなる。

前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体の形成に用いる結晶性ポリエステルは、少なくとも当該結晶性ポリエステルの一部に結晶構造を有しているポリマーであり、ホモポリマーあるいはコポリマーにおいて少なくとも1成分が結晶性すなわち部分的に結晶しているものをも含み、鋭く明瞭な融点Tmpを示すものであり、融点Tmp以下の温度における固体状態においては結晶化部分による白濁化を示すものである。結晶性ポリエステルであることは、例えばX線回折強度の測定によつて確認することができ、具体的には、X線回折強度曲線において、結晶性部分の回折強度が温度上昇と共に減少し融点Tmp付近で消失することにより確認することができる。

前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体の形成においては、融点が50~100℃の低融点結晶性脂肪族ポリエステルと、融点が170~230℃の高融点結晶性ポリエステルとの、少なくとも2種の結晶性ポリエステルを用いることが必要であるが、さらに必要に応じて融点Tmpが45℃以上

であるその他の結晶性ポリエステルをも併せて用いてもよい。従つて前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体は3種以上の結晶性ポリエステルにより形成されていてもよい。

前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体の形成に用いる低融点結晶性脂肪族ポリエステルは、融点が50~100℃である脂肪族ポリエステルから選択することができる。また高融点結晶性ポリエステルは、融点が170~230℃である、例えば脂肪族ポリエステル、芳香族ポリエステルから選択することができる。またこれらのポリエステルの末端にカップリング剤と化学的に結合し得る反応性基、例えば水酸基、アミノ基、カルボキシル基、メルカプト基、ハロゲン等を有するものをも好ましく用いることができ、この場合には結晶性ポリエステルのカップリング剤を用いてブロック共重合またはグラフト共重合することができる。

斯かる結晶性ポリエステルの具体的物質としては、例えば下記のもの挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

ポリデカメチレンアジペート、ポリデカメチレンアゼラート、ポリデカメチレンオクザレート、ポリデカメチレンセバケート、ポリデカメチレンサクシネート、ポリエチレンセバケート、ポリエチレンスベレート、ポリエチレンサクシネート、ポリヘキサメチレンセバケート、ポリヘキサメチレンスベレート、ポリヘキサメチレンオクザレート、ポリヘキサメチレンサクシネート、ポリ-10-ヒドロキシカプリル酸、ポリ-6-ヒドロキシカプロン酸、ポリ-3-ヒドロキシプロピオン酸。

本発明のトナーに含有される共重合体は、少なくとも2種以上の特定の結晶性ポリエステルが化学的に結合されてなるブロック共重合体もしくはグラフト共重合体である。当該共重合体を得るための具体的手段の一例においては、例えば各結晶性ポリエステルに存在する末端官能基間のカップリング反応により頭-尾様式で互いに直接に結合させて当該共重合体を得ることができる。

また他の一例においては、各結晶性ポリエステルの末端官能基と少なくとも2官能性のカップリング剤によつて結合することができる。具体的には、例えばその末端基がヒドロキシル基である結

晶性ポリエステルとジイソシアネートとの反応により形成されるウレタン結合、例えばその末端基がヒドロキシル基である結晶性ポリエステルとジカルボン酸との反応により形成される結合、例えばその末端基がカルボキシル基である結晶性ポリエステルとグリコールとの反応により形成されるエステル結合、例えばその末端基がヒドロキシル基である結晶性ポリエステルとホスゲン、ジクロルジメチルシラン等との反応により形成される結合、等の結合によつて共重合体を得ることができる。

斯かる共重合体の形成に用いることができるカップリング剤としては、例えば多官能性イソシアネート、多官能性アミン、多官能性カルボン酸、多官能性アルコール、多官能性酸塩化物等を挙げることができる。このカップリング剤としては、結晶性ポリエステルとは反応するが、カップリング剤同志は反応しないものを選択することが好ましい。

斯かるカップリング剤の具体例としては、例えばヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の二官能性イソシアネート；例えばエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン等の二官能性アミン；例えばシュウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の二官能性カルボン酸；例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキサングリコール、シクロヘキサジメタノール、p-キシリレングリコール等の二官能性アルコール；例えばテレフタル酸クロリド、イソフタル酸クロリド、アジピン酸クロリド、セバシン酸クロリド等の二官能性酸塩化物；例えばジイソチオシアナート、ビスケテン、ビスカルボジイミド等の他の二官能性カップリング剤；例えばトリフェニルメタントリイソシアネート、1, 3, 6-ヘキサチメチレントリイソシアネート、1, 6, 11-ウンデカントリイソシアネート、トリス（イソシアネートフェニル）チオフオスフェート等の三官能以上の多官能性イソシアネート；例えばトリアミノベンゼン、トリアミノトルエン、トリアミノトリフェニルメ

タン等の三官能以上の多官能性アミン；例えば1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 5-ベンゼントリカルボン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、2, 5, 7-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ナフタレントリカルボン酸、1, 2, 4-ブタントリカルボン酸、1, 2, 5-ヘキサントリカルボン酸、1, 3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシルプロパン、テトラ（メチレンカルボキシル）メタン、1, 2, 7, 8-オクタンテトラカルボン酸、エンボール三量体酸、およびこれらの酸無水物等の三官能以上の多官能性カルボン酸；例えばソルビトール、1, 2, 3, 6-ヘキサンテトラール、1, 4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、シヨ糖、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルプロパントリオール、2-メチル-1, 2, 4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 3, 5-トリヒドロキシメチルベンゼン等の三官能以上の多官能性アルコール；等を挙げることができる。

これらのカップリング剤は、単独でまたは2種以上のものを組合わせて用いることができる。また二官能性カップリング剤と三官能以上のカップリング剤とを組合わせて用いる場合においては、三官能以上のカップリング剤を全カップリング剤に対して0~30モル%含むカップリング剤が好ましい。

前記共重合体の割合は、トナーに対して70~95重量%であることが好ましく、特に80~90重量%であることが好ましい。当該共重合体の含有割合が過小のときには低温定着性および耐オフセット性が低下する場合がある。

本発明において、融点T_{mp}、ガラス転移点T_g、重量平均分子量M_wおよび数平均分子量M_n、動的弾性率G'、熔融粘度、軟化点T_{sp}はそれぞれ次のようにして測定された値と定義する。

＜融点T_{mp}＞

示差走査熱量測定法（DSC）に従い、試料数mgを一定の昇温速度（10℃/min）で加熱したときの融解ピークの傾線とベースラインとの交点を融点とする。

〈ガラス転移点T_g〉

示差走査熱量測定法 (DSC) に従い、例えば「DSC-20」(セイコー電子工業社製) によって測定することができ、具体的には、試料約10mgを一定の昇温速度 (10°C/min) で加熱し、ベースラインと吸熱ピークの傾線との交点よりガラス転移点T_gを得る。

〈重量平均分子量M_wおよび数平均分子量M_n〉

重量平均分子量M_wおよび数平均分子量M_nの値は、種々の方法により求めることができ、測定方法の相異によつて若干の差異があるが、本発明においては、下記の測定法に準じて求めたものと定義する。

すなわち、ゲル・パーミューション・クロマトグラフィ (GPC) によつて以下に記す条件で重量平均分子量M_wおよび数平均分子量M_nを測定する。温度40°Cにおいて、溶媒 (テトラヒドロフラン) を毎分1.2mlの流速で流し、濃度0.2g/20mlのテトラヒドロフラン試料溶液を試料重量として3mg注入し測定を行う。試料の分子量測定にあつては、当該試料の有する分子量が数種の単分散ポリスチレン標準試料により作製された検量線の分子量の対数とカウント数が直線となる範囲内に包含される測定条件を選択する。

なお、測定結果の信頼性は、上述の測定条件で行つたNBS706ポリスチレン標準試料が、

$$\text{重量平均分子量 } M_w = 28.8 \times 10^4$$

$$\text{数平均分子量 } M_n = 13.7 \times 10^4$$

となることにより確認することができる。

また、用いるGPCのカラムとしては、前記条件を満足するものであるならばいかなるカラムを採用してもよい。具体的には、例えばTSK-GEL, GMH₈(東洋曹達社製) 等を用いることができる。

なお、溶媒および測定温度は記載した条件に限定されたものではなく適当な条件に変更してもよい。

〈動的弾性率G'、熔融粘度〉

試料をある一定の温度で熔融し、この熔融状態の試料に正弦波振動を加え、ねじれの振幅比と位相差から動的弾性率および熔融粘度を得る。

〈軟化点T_{sp}〉

フローテスター「CFT-500」(島津製作所社製) を用いて、測定条件を、荷重20kg/cm²、ノズ

ルの直径1mm、ノズルの長さ1mm、予熱時間50°Cで10分間、昇温速度6°C/minとし、サンプル量1.0cm³(真比重×1cm³で表わされる重量) を測定記録したとき、フローテスターのプランジャー降下量-温度曲線(軟化流動曲線) におけるS字曲線の高さをhとしたとき、h/2のときの温度を軟化点T_{sp}と定義する。

本発明のトナーには、前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体のほか、第2の必須成分として針入度が4以下の離型剤が含有される。

本発明において、離型剤の針入度は次のようにして測定された値と定義する。

〈針入度〉

JIS K2235-1980に規定された試験方法に準拠して針入度を測定する。具体的には、試料を加熱熔融して試料容器にいれ、放冷した後、恒温水浴中で25°Cの一定温度に保持し、質量の合計を100gに規定した針を試料中に垂直に5秒間進入させて、針の進入した深さを0.1mmの単位まで測定し、これを10倍した数値を針入度とする。

前記離型剤の針入度は4以下であることが必要であり、当該針入度が4を超えるとときには、離型剤が軟質であるため、トナーの流動性および耐フィルミング性が低下し、またトナーの製造工程においては粉碎性が悪化して小径のトナーを得ることが困難となる。

さらに前記離型剤は、その融点T_{mp}が50~120°Cであることが好ましい。このような好ましい融点T_{mp}を有する離型剤を選択することにより、トナーにおいては、低温定着性、耐オフセット性、耐フィルミング性、流動性が一層良好となる。当該融点T_{mp}が過小のときには、トナーの耐オフセット性、耐フィルミング性、流動性が低下する場合があります、一方過大のときには、トナーの低温定着性が低下する場合があります。

またさらに前記離型剤の割合は、トナーに対して0.5~20重量%であり、1~10重量%であることが好ましい。このような好ましい割合とすることにより、前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体の優れた特性の発現を阻害せずに離型剤の効果を十分に発揮させることができる。この離型剤の割合が過小のときには、トナーの耐オフセット性、低温定着性が低下し、またトナーの製造工程において粉碎性が悪化する場合がある。

15

方割合が過大のときには、トナーの耐フィルミグ性、流動性が低下する場合がある。

前記離型剤の具体例としては、例えば後記第1表に示すものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

第 1 表

離型剤	針入度	融点 (°C)
カルナウバワックスNa1(野田ワックス社製)	1未満	84
キャンデリラワックス特号(野田ワックス社製)	1	70
キャンデリラワックスNa1(野田ワックス社製)	2	70
キャンデリラワックスNa2(野田ワックス社製)	2	71
ホホバ固定ロウ(野田ワックス社製)	2	70
三井ハイワックス400P(三井石油化学社製)	1未満	136
三井ハイワックス200P(三井石油化学社製)	1	130
三井ハイワックス100P(三井石油化学社製)	2	121
三井ハイワックス410P(三井石油化学社製)	2	122
三井ハイワックス420P(三井石油化学社製)	3	118
三井ハイワックス210P(三井石油化学社製)	4	120
三井ハイワックス405MP(三井石油化学社製)	1	128
三井ハイワックス4052E(三井石油化学社製)	4	115
ビスコール550P(三洋化成工業社製)	1未満	150
ビスコール660P(三洋化成工業社製)	1.5	145
ヘキストワックスC(ヘキストジャパン社製)	3	143
ヘキストワックスE(ヘキストジャパン社製)	1	78
ヘキストワックスOP(ヘキストジャパン社製)	1	79

16

離型剤	針入度	融点 (°C)
ヘキストワックスGL-3(ヘキストジャパン社製)	1	74
花王ワックス85P(花王石鹼社製)	2	83
BARECO1000(ベトロライト社製)	1	113
BARECO2000(ベトロライト社製)	1未満	125

5

10

本発明のトナーには、前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体と、前記離型剤とが必須成分として含有されるが、このほか着色剤、さらには必要に応じてその他の添加剤が含有される。

その他の添加剤としては、例えば磁性体、流動性向上剤、研磨剤、荷電制御剤等があり、これらの添加剤は、トナー粒子中に混合分散された状態で含有されてもよいし、あるいはトナー粒子の表面に被着した状態もしくは打ち込まれた状態で含有されてもよい。

前記着色剤としては、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料 (C.I.No.50415 B)、アニリンブルー (C.I.No.50405)、カルコオイルブルー (C.I.No. azoic Blue 3)、クロムイエロー (C.I.No.14090)、ウルトラマリンブルー (C.I.No.77103)、デュボンオイルレッド (C.I.No.26105)、キノリンイエロー (C.I.No.47005)、メチレンブルークロライド (C.I.No.52015)、フタロシアニンブルー (C.I.No.74160)、マラカイトグリーンオキサレート (C.I.No.42000)、ランプブラック (C.I.No.77266)、ローズベンガル (C.I.No.45435)、これらの混合物、その他を挙げるができる。これらの着色剤の含有割合は、通常トナーの100重量部に対して1~20重量部程度であることが好ましい。また後述する磁性体のなかには着色剤としての機能を有するものもあり、磁性トナーを得る場合にはこれらの着色性磁性体を着色剤として用いてもよい。

前記磁性体としては、フェライト、マグネタイトをはじめとする鉄、コバルト、ニッケル等の強磁性を示す金属もしくは合金またはこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによつて強磁性を示すよ

うになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫等のマンガンと銅とを含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、または二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径が $0.1\sim 1\mu\text{m}$ の微粉末の形でトナー粒子中に均一に分散されて含有されることが好ましい。また磁性体の含有割合は、磁性トナーを得る場合には、通常トナーの100重量部に対して20~70重量部であることが好ましく、特に25~50重量部であることが好ましい。

前記流動性向上剤もしくは研磨剤としては、例えば無機微粒子あるいはその他の微粒子等を用いることができ、その1次粒子径は $5\text{m}\mu\sim 2\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に $5\text{m}\mu\sim 500\text{m}\mu$ であることが好ましい。これらの微粒子の含有割合は、トナーに対して例えば0.01~5重量%であることが好ましく、特に0.1~2.0重量%であることが好ましい。これらの微粒子は、トナー粒子の表面に被着もしくは打ち込まれて含有されることが好ましい。具体的には、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素等の微粒子を用いることができる。これらのうち、シリカ微粒子を特に好ましく用いることができる。

シリカ微粒子として市販されているものが種々あるが、中でも表面に疎水性基を有するものを好ましく用いることができる。そのような市販品としては、例えば「アエロジルR-972」、「アエロジルR-974」、「アエロジルR-805」、「アエロジルR-809」、「アエロジルR-812」(以上、日本アエロジル社製)、「タラノックス500」(タルコ社製)等を挙げることができる。

またそのほかシランカップリング剤、チタンカップリング剤、シリコンオイル、側鎖にアミンを有するシリコンオイル等により表面処理されたシリカ微粒子も有効に用いることができる。

前記荷電制御剤としては、特に限定されず公知の物質を用いることができる。負帯電柱のもの

としては、例えば特開昭57-141452号公報、特開昭58-7645号公報、特開昭58-111049号公報、特開昭58-185653号公報、特開昭57-167033号公報、特公昭44-6397号公報等に開示されている2:1型含金属アゾ染料；例えば特開昭57-104940号公報、特開昭57-111541号公報、特開昭57-124357号公報、特開昭53-127726号公報等に開示されている芳香族オキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸の金属錯体；例えば特開昭52-45931号公報に開示されている銅フタロシアニン染料のスルホニルアミン誘導体あるいは銅フタロシアニンのスルホンアミド誘導体染料、銅フタロシアニンのスルホンアミドおよびスルホン酸またはスルホン酸塩誘導体染料；等を挙げることができる。

また正帯電性のものとしては、例えば特開昭49-51951号公報、特開昭52-10141号公報等に開示されている第4級アンモニウム化合物；例えば特開昭56-11461号公報、特開昭54-158932号公報、米国特許第4254205号明細書等に開示されているアルキルピリジニウム化合物、アルキルピコリニウム化合物；例えばニグロシンSO、ニグロシンEX等のニグロシン系染料；例えば特公昭49-80320号公報に開示されている付加縮合体等を挙げることができる。

これらの荷電制御剤の含有割合は、トナーに対して0.1~10重量%であることが好ましく、特に0.3~5重量%であることが好ましい。

本発明のトナーは、例えば次のような方法により製造することができる。すなわち、必須成分である前記ブロック共重合体もしくはグラフト共重合体あるいはさらにその他の樹脂を加えたものに、必須成分である前記離型剤を加え、そして着色剤を加え、さらには必要に応じてその他の添加剤を加え、これらを例えばエクストルーダーにより熔融混練し、冷却後ジェットミル等により微粉砕し、次いで分級することにより、所望の粒径のトナー粉末を得ることができる。またこのトナー粉末にさらにその他の添加剤を添加混合することにより特性の改良されたトナーを得ることもできる。

またその他の方法としては、エクストルーダーにより熔融混練したものを熔融状態のままスプレードライヤー等により噴霧もしくは液体中に分散

することにより所望の粒径のトナーを得ることができる。

本発明のトナーは、その平均粒径（重量平均粒径）が、5～20 μm であることが好ましく、特に9～13 μm であることが好ましい。

本発明のトナーは、キャリアと組合わせて2成分現像剤を構成するものであつてもよいし、あるいは磁性体を含有する磁性トナーとして当該磁性トナーのみよりなる1成分現像剤を構成するものであつてもよい。

本発明のトナーは、熱ローラ定着用のトナーであつて、例えば次のようにして画像の形成に供される。すなわち、電子写真法においては、潜像担持体である感光体上に形成された静電潜像を、本発明のトナーを用いて構成した2成分現像剤あるいは1成分現像剤により現像し、得られたトナー像を紙等よりなる転写材に例えば静電転写し、次いで転写トナーを熱ローラ定着方式により定着し、もつて定着画像を形成する。

熱ローラ定着方式において用いられる熱ローラ定着器は、通常、熱ローラと、これに対接配置された対接ローラと、加熱源とにより構成され、加熱源により熱ローラの温度を一定範囲の温度に維持しながら、これら一対のローラ間をトナーが転写された支持体を通させることにより、トナーを直接熱ローラに接触させて当該トナーを支持体に熱定着する。

本発明のトナーは、特に支持体上のトナーと、熱ローラとの接触時間が1秒以内好ましくは0.5秒以内であるような高速で定着を行うときに著しく優れた効果を発揮する。

〔具体的実施例〕

以下、本発明の具体的実施例および比較例について説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。

以下の実施例および比較例で用いた結晶性ポリエステルは、後記第2表に示す通りであり、そして各実施例および比較例においては、後記第3表に示す結晶性ポリエステルの組合せおよび配合比で合成した共重合体ならびに後記第4表に示す離型剤を持いた。

〈実施例1～9および比較例1～8〉

各実施例および比較例においては、後記第5表に示す組合せおよび割合で、樹脂と、離型剤と、

着色剤とを混合し、予備分散した後、加熱ロールにより熔融混練し、冷却後ジェットミル（圧力：6.5 kg/cm^2 ）により粉碎し、次いで分級して、重量平均粒径が11 μm のトナーを得た。

5 実施例1～9および比較例1～6で得られたトナーをそれぞれ「トナー1」～「トナー9」および「比較トナー1」～「比較トナー6」とする。

以上のようにして得られた各トナーの粉碎性を後記第6表に併せて示す。なお、粉碎性は次のようにして評価した。

粉碎性

粉碎工程に投入されたトナー原料に対する得られたトナーの収率を求め、収率が95%以上の場合を「○」とし、収率が95%未満で85%以上の場合を「△」とし、収率が85%未満の場合を「×」とした。

〈実写テスト〉

次に、トナー1～9および比較トナー1～6の各5重量部と、スチレン-アクリル樹脂を被覆してなる平均粒径が80 μm の樹脂被覆キャリアの95重量部とを混合して合計15種の現像剤を調製した。これらの現像剤を用いて、電子写真複写機「U-Bix 1600」（小西六写真工業社製）により静電潜像の形成および現像を行い、得られたトナー像を転写紙上に転写したうえ熱ローラ定着器により定着して複写画像を形成する実写テストを行い、下記の方法により最低定着温度（定着可能な熱ローラの最低温度）、オフセット発生温度（オフセット現像が生ずる最低温度）を測定した。

最低定着温度

複写機にて未定着画像を作成した後、表層がテフロン（デュポン社製ポリテトラフルオロエチレン）で形成された30 ϕ の熱ローラと、表層がシリコーンゴム「KE-1300RTV」（信越化学工業社製）で形成された圧着ローラとよりなる熱ローラ定着器により、64 g/m^2 の転写紙に転写せしめた試料トナーによるトナー像を、熱ローラの線速度70 $\text{mm}/\text{秒}$ 、線圧0.8 kg/cm 、ニップ幅4.9 mm で定着せしめる操作を、熱ローラの設定温度を80～230 $^{\circ}\text{C}$ の範囲内で5 $^{\circ}\text{C}$ ずつ段階的に高くして各温度において繰り返し、形成された定着画像に対して、ケン労度試験機により転写紙と同一の紙にて摺擦を施し、十分な耐摺性を示す定着画像に係る最低の設定温度をもつて最低定着温度とした。なおこ

こに用いた熱ローラ定着器はシリコンオイル供給機構を有しないものである。

オフセット発生温度

オフセット発生温度の測定は、上記最低定着温度の測定に準ずるが、複写機にて未定着画像を作成した後、トナー像を転写して上述の熱ローラ定着器により定着処理を行い、次いで白紙の転写紙を同様の条件下で当該熱ローラ定着器に送つてこれにトナー汚れが生ずるか否かを目視観察する操作を、前記熱ローラ定着器の熱ローラの設定温度を順次上昇させた状態で繰り返し、トナーによる汚れの生じた最低の設定温度をもつてオフセット発生温度とした。

以上の結果を後記第6表に併せて示す。

さらに各トナーの耐ブロッキング性、耐フィル

耐ブロッキング性

トナーを、温度50°C、相対湿度33%の環境条件下に2時間放置し、当該トナーに凝集塊が生ずるか否かによつて判定し、凝集塊が認められなかった場合を「○」とし、凝集塊が若干認められた場合を「△」とし、凝集塊が相当に認められた場合を「×」とした。

耐フィルミング性

2万回の実写テスト後において、感光体表面およびキャリア粒子表面を観察して当該表面の付着物の有無により判定し、付着物が認められなかった場合を「○」とし、付着物が若干認められた場合を「△」とし、付着物が相当に認められた場合を「×」とした。

現像剤の流動性

画像形成初期および2万回形成後において、現像器内の現像剤を目視により観察し、その流動性が良好なものを「○」とし、良好とはいえないが実用レベルにあるものを「△」とし、実用的には問題のあるものを「×」とした。

以上の結果を第6表に併せて示す。

さらに各現像剤により得られた複写画像について、複写初期における画像濃度および2万回形成後における画像濃度を次のようにして測定した。

画像濃度

「サクラデンシトメーター」(小西六写真工業社製)を用い、原画の濃度が1.30に対する複写画像の濃度を測定し、10枚の複写画像の平均値を画像濃度とした。

以上の結果を第6表に併せて示す。

第 2 表

結晶ポリエステル			融点T _{mp} (°C)	重量平均 分子量M _w	数平均分 子量M _n
本発 明用	1	ポリテトラメチレンテレフタレート	220	9630	4040
	2	ポリエチレンオグザレート	170	10200	4200
	3	ポリヘキサメチレンセバケート	62	14800	6640
	4	ポリオクタメチレンテレフタレート	170	8140	3760
	5	ポリエチレンテレフタレート	255	9600	4010

23

24

第

3

表

樹脂		種類	重量平均 分子量 M_w	数平均分 子量 M_n	動的弾性率 G' (dyn/cm ²)	熔融粘度 (ポイズ)
本発明用	樹脂A	結晶性ポリエステル1(35重量部)と 結晶性ポリエステル3(65重量部)と のブロック共重合体	20500	8060	1.4×10^5	3.2×10^4
	樹脂B	結晶性ポリエステル2(40重量部)と 結晶性ポリエステル3(60重量部)と のブロック共重合体	26400	9220	9.7×10^4	3.0×10^4
	樹脂C	結晶性ポリエステル4(40重量部)と 結晶性ポリエステル3(60重量部)と のブロック共重合体	23400	8070	8.8×10^4	3.2×10^4
	樹脂D	結晶性ポリエステル5(30重量部)と 結晶性ポリエステル3(70重量部)と のブロック共重合体	20500	8820	1.2×10^5	4.2×10^4

なお、動的弾性率 G' および熔融粘度の値は、いずれも温度100℃における値である。

第 4 表

離型剤		種類	針入度	融点T _m (℃)
本発明用	離型剤 1	カルナウバワックスNa 1(野田ワックス社製)	1未満	84
	離型剤 2	ヘキストワックスE(ヘキストワックス社製)	1	78
	離型剤 3	ビスコール660P(三洋化成工業社製)	1.5	142

20

25

離型剤		種類	針入度	融点T _m (℃)
	離型剤 4	ヘキストワックスC(ヘキストワックス社製)	3	143
比較用	離型剤 5	ライスワックスF-1(野田ワックス社製)	6	79
	離型剤 6	三井ハイワックス420M(三井石油化学社製)	6	117

第

5

表

トナー	樹脂		離型剤		着色剤	
	種類	割合	種類	割合	種類	割合
トナー 1	樹脂A	100重量部	離型剤 1	10重量部	カーボンブラック	10重量部
トナー 2	樹脂A	100重量部	離型剤 2	10重量部	カーボンブラック	10重量部
トナー 3	樹脂B	100重量部	離型剤 1	10重量部	カーボンブラック	10重量部
トナー 4	樹脂B	100重量部	離型剤 2	10重量部	カーボンブラック	10重量部
トナー 5	樹脂C	100重量部	離型剤 1	10重量部	カーボンブラック	10重量部
トナー 6	樹脂D	100重量部	離型剤 1	10重量部	カーボンブラック	10重量部
トナー 7	樹脂A	100重量部	離型剤 1	10重量部	カーボンブラック	10重量部

トナー	樹脂		離型剤		着色剤	
	種類	割合	種類	割合	種類	割合
トナー 8	樹脂A	100重量部	離型剤 3	10重量部	カーボンブラック	10重量部
トナー 9	樹脂A	100重量部	離型剤 4	10重量部	カーボンブラック	10重量部
比較トナー 1	樹脂A	100重量部	—	—	カーボンブラック	10重量部
比較トナー 2	樹脂A	100重量部	離型剤 6	10重量部	カーボンブラック	10重量部
比較トナー 3	樹脂A	100重量部	離型剤 5	10重量部	カーボンブラック	10重量部
比較トナー 4	樹脂B	100重量部	—	—	カーボンブラック	10重量部
比較トナー 5	樹脂B	100重量部	離型剤 6	10重量部	カーボンブラック	10重量部
比較トナー 6	樹脂B	100重量部	離型剤 5	10重量部	カーボンブラック	10重量部

なお、表中「カーボンブラック」は「モーガル」(キヤボット社製)を表す。

第 6 表

トナー	粉碎性	最低定着温度 (°C)	オフセット発生温度 (°C)	現像剤の流動性		画像濃度		耐フイルミング性	耐ブロッキング性
				初期	2万回後	初期	2万回後		
トナー 1	○	80	200	○	○	1.33	1.30	○	○
トナー 2	○	80	200	○	○	1.32	1.30	○	○
トナー 3	○	80	170	○	○	1.32	1.31	○	○
トナー 4	○	80	170	○	○	1.33	1.31	○	○
トナー 5	○	80	170	○	○	1.32	1.30	○	○
トナー 6	○	100	240	○	○	1.32	1.29	○	○
トナー 7	○	80	180	○	○	1.30	1.27	○	○
トナー 8	○	110	200	○	○	1.33	1.30	○	○
トナー 9	○	110	200	○	○	1.32	1.29	○	○
比較トナー 1	△	110	180	△	×	1.30	1.05	△	○
比較トナー 2	×	90	170	×	×	1.12	0.92	×	○
比較トナー 3	×	80	150	×	×	1.18	0.81	×	○
比較トナー 4	△	110	150	△	×	1.30	1.07	△	○
比較トナー 5	×	90	140	×	×	1.20	0.97	×	○
比較トナー 6	×	80	140	×	×	1.09	0.94	×	○

第6表の結果から理解されるように、本発明のトナー1～9によれば、いずれも、(1)優れた低温定着性を有すること、(2)優れた耐オフセット性を有すること、(3)高い流動性を有すること、(4)優れた耐フイルミング性を有すること、(5)粉碎性が良

好であり通常の粉碎工程により小径のトナーを得ることができること、の全ての条件を満足するものである。

これに対して、比較トナー1および4によれば、離型剤を含有しないため、粉碎性が劣ってい

27

てトナーの製造効率が低く、しかも低温定着性、耐オフセット性、耐フィルミング性が劣り、また2万回形成後においては現像剤の流動性が著しく低下し、得られた複写画像は画像濃度が低い不鮮明なものであった。

比較トナー 2, 3, 5 および 6 によれば、離型

28

剤の針入度が4を超えるため、粉碎性が劣っていてトナーの製造効率が低く、しかも現像剤の流動性が劣っていて得られた複写画像は画像形成初期から画像濃度の低いものであり、2万回形成後において5 においてはさらに画像濃度が著しく低下し、また耐フィルミング性も劣るものであった。